

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-242842

(43)Date of publication of application : 19.09.1995

(51)Int.Cl.

C09D 5/24
C09D183/02
H01B 5/14
H01B 13/00
H01J 29/88

(21)Application number : 06-034751

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 04.03.1994

(72)Inventor : OTA YUJI
HAYASHI TOSHIHARU
NISHIHARA AKIRA**(54) COMPOSITION FOR FORMING TRANSPARENT ELECTRICALLY-CONDUCTIVE FILM
AND TRANSPARENT ELECTRICALLY-CONDUCTIVE FILM****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the subject composition useful as an antistatic film, having excellent transparency, electrical conductivity, etc., by adding a metallic coupling agent containing a specific group to a dispersion having dispersed a tin-doped indium oxide powder (ITO powder) as electrically-conductive powder.

CONSTITUTION: This composition comprises (A) ITO powder having $\leq 0.2\mu\text{m}$, preferably $\leq 0.1\mu\text{m}$ average primary particle diameter [preferably the one having 0.01-0.15 atomic ratio of Sn/(Sn+In) and $\leq 1000\text{cm}$ powder specific resistance] as electrically-conductive powder under 50kg/cm^2 , (B) a metal alkoxide and/or its partial hydrolyzate (preferably silicon alkoxide, especially ethyl silicate) as a binder and (C) a metallic coupling agent containing a phosphate group, phosphite group or their ester groups as a binder in a solvent. The composition is applied to a transparent base and the coating film is dried at $<200^\circ\text{C}$ to give a transparent electrically-conductive film having $\leq 1 \times 10^5\Omega/\text{square}$ surface resistance value.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3147644

[Date of registration] 12.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the first [an average of] particle diameter 0.2 as electric conduction powder. Constituent for transperence electric conduction film formation which contains in a solvent the metal system coupling agent which has a phosphoric-acid radical, phosphorous acid radicals, or those ester groups as the tin dope indium oxide powder below mum, and a binder as a metal alkoxide and/or its partial hydrolysate, and a joint assistant.

[Claim 2] The surface-electrical-resistance value which applies the constituent for transperence electric conduction film formation according to claim 1 on a transperence substrate, and consists of drying a paint film at the temperature of under 200 ** is the formation approach of the transperence electric conduction film below $1 \times 10^5 \text{ohms} / \text{cm}$.

[Claim 3] The surface-electrical-resistance value which consists of calcinating at the temperature of 200 – 900 ** after applying the constituent for transperence electric conduction film formation according to claim 1 on the transperence substrate and drying a paint film at the temperature of under 200 ** is 1×10^4 . The formation approach of the transperence electric conduction film below ω / cm .

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the constituent which can form the transparence electric conduction film excellent in transparency and conductivity, and the formation approach of the transparence electric conduction film using this constituent. This invention relates to the formation approach of the constituent for transparence electric conduction film formation, and the transparence electric conduction film of having used the powder of tin dope indium oxide (henceforth ITO) as electric conduction powder, in more detail.

[0002] The transparence electric conduction film formed from the constituent of this invention is suitable as antistatic film, such as a packing material of various semiconductor devices, clean room interior material, the Braun tube, and electronic equipment. Moreover, since it is low resistance compared with elegance conventionally, this transparence electric conduction film can be used also as a transparent electrode, a circuit, etc.

[0003]

[Description of the Prior Art] As an electrical conducting material for transparence electric conduction film formation, metallic oxides, such as tin oxide, a zinc oxide, and indium oxide, are used conventionally. ITO which becomes indium oxide from the mixed oxide which doped a small amount of tin oxide especially — conductivity and transparency — it is known that all are good.

[0004] The formation approach of the transparence electric conduction film using ITO is a binder about the gaseous phase method make ITO adhere by technique, such as vacuum deposition, sputtering, and ion plating, on a substrate, and submicron detailed ITO powder. (an example, a metal alkoxide, or carbon system organic resin) The dispersion liquid which were made to distribute in the solution to contain and were coating-ized are use, and it is divide roughly into the coating method apply to a substrate by technique, such as spreading and printing.

[0005] Although the gaseous-phase method has been used widely, the area of the transparence electric conduction film obtained has constraint, an installation cost is expensive the top where large-area-izing is difficult, and productivity is also conventionally bad. Moreover, the deposit efficiency at the time of membrane formation is low, and the rate of a deployment of ITO is very as low as 40 - 50%. And since the great portion of ITO adhering to a substrate was removed when drawing a circuit by the etching method after membrane formation, there was demerit in which the futility of an ingredient increased further.

[0006] On the other hand, since it can draw a circuit directly by technique, such as screen-stencil, since a coating method does not have the futility of an ingredient, the electric conduction film is obtained by low cost, and productivity is also high [a method / construction is simple, and]. However, since ITO powder serves as film of the structure combined with the binder, generally the film formed by the coating method is inferior in conductivity compared with the film which consists of an ITO single taste obtained by the gaseous-phase method.

[0007] Since the transparence electric conduction film with good thermal resistance and degree of hardness is given as a binder in a coating method, many metal alkoxides are used rather than organic resin. However, there was a fault to which powdered condensation tends to take place in case it is the desiccation after spreading and baking when the dispersibility of ITO powder will

become low, if it coating-izes using a metal alkoxide, and the transparency of the obtained film and conductivity become low.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, improving transparency, and improving about the transparence electric conduction film formed by the coating method using ITO powder, so that the film from which conductivity and other properties are also acquired by coincidence by the gaseous-phase method may be approached is called for.

[0009] Generally, in order to raise powdered dispersibility, adding a surfactant and a coupling agent to dispersion liquid, or carrying out surface treatment of the powder by these before preparation of dispersion liquid is known. However, since powder will come to be completely covered with a binder on the other hand if dispersibility is raised in this way when powder is electric conduction powder, contact of powder is lost in the obtained film and it leads to a membranous conductive fall. Therefore, it was difficult to reconcile membranous conductivity and transparency.

[0010] Conductive particle by which surface preparation was carried out to JP,1-261469,A by the silane coupling agent as an example which applied the coupling agent to ITO powder (an example, ITO powder) Vehicle (an example, alkoxysilane) The transparence electric conduction film excellent in surface hardness used as a principal component is proposed. By carrying out surface preparation of the ITO powder beforehand by the silane coupling agent, it is a vehicle. (binder) Powdered dispersibility improves and it is explained that a degree of hardness becomes high. However, although a degree of hardness becomes high even if it carries out surface treatment of the ITO powder by the silane coupling agent so that clearly from the comparison with the example in the above-mentioned official report, and the corresponding example of a comparison, transparency hardly changes to the case of not processing, but conductivity shows a fall inclination a little.

[0011] any of transparency and conductivity -- although -- it is offering the approach of forming the improved transparence electric conduction film by the coating method using ITO powder, and the constituent for transparence electric conduction film formation used for this formation approach. [purpose / of this invention]

[0012]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the above-mentioned purpose is attained by adding the metal system coupling agent which has a phosphoric-acid radical, phosphorous acid radicals, or those ester groups in the dispersion liquid which distributed ITO powder.

[0013] The place made into the summary of this invention here is a constituent for transparence electric conduction film formation which contains in a solvent the metal system coupling agent in which it has ITO powder as electric conduction powder, and it has a phosphoric-acid radical, phosphorous acid radicals, or those ester groups as a binder as a metal alkoxide and/or its partial hydrolysate, and a joint assistant.

[0014] A surface-electrical-resistance value is 1×10^5 by applying this constituent for transparence electric conduction film formation on a transparence substrate, and drying a paint film at the temperature of under 200 **. The transparence electric conduction film below ω /** can be formed. Moreover, a surface-electrical-resistance value is 1×10^4 by calcinating at the temperature of 200 - 900 ** after applying the above-mentioned constituent for transparence electric conduction film formation on the transparence substrate and drying a paint film at the temperature of under 200 **. The transparence electric conduction film below ω /** can be formed.

[0015]

[Function] Hereafter, the configuration of this invention is explained in detail with the operation.

[0016] For the ITO powder used by this invention, the atomic ratio of Sn/(Sn+In) is 50 kg/cm² within the limits of 0.01-0.15. The powder specific resistance in a green compact is 100. The following [ω -cm] are desirable. By less than 0.01 and 0.15 **, powder specific resistance becomes [this atomic ratio] high, and high conductivity is hard to be acquired. Moreover, 50 kg/cm² The powder specific resistance in a green compact is 100. The surface-electrical-

resistance value at the time of considering as the transparency electric conduction film becomes high, and high conductivity also becomes an omega-cm super-***** case is hard to be acquired.

[0017] 0.2 micrometers or less of first [an average of] particle diameter of ITO powder are preferably set to 0.1 micrometers or less. If this particle diameter exceeds 0.2 micrometers, the effect of dispersion by the light will become large, and the transparency of the transparency electric conduction film obtained will fall.

[0018] the ITO powder mentioned above reacts the water solution and alkali water solution which dissolved each chloride of In and Sn -- making -- an In-Sn coprecipitation hydroxide -- obtaining -- this 350-1000 degrees C -- desirable -- It can manufacture by calcinating within the limits of 400 - 800 **, and converting into an oxide. However, the manufacture approach of ITO powder is not limited to this.

[0019] The metal alkoxide used as a binder by this invention is a low-grade alkoxide of one metal of Si, Ti, Zr, and aluminum, and one sort or two sorts or more can be used for it. A low-grade alkoxide means the alkoxide formed from the alcohol of carbon numbers 1-4, and are specifically a methoxide, ethoxide, n-propoxide, i-propoxide, n-butoxide, i-butoxide, sec-butoxide, and tert-butoxide.

[0020] As an example of a metal alkoxide, it is silicon tetra-ethoxide. (trivial name ethyl silicate) Aluminum TORIISO propoxide, zirconium tetra-butoxide, titanium tetra-isopropoxide, etc. are mentioned. The metal alkoxide suitable for especially using it by this invention is a silicon alkoxide, and especially its use of ethyl silicate is desirable.

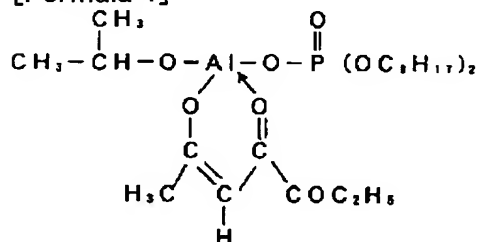
[0021] If a metal alkoxide is applied on a substrate, it will receive hydrolysis with the moisture in a constituent or air, and will separate alcohol. If desiccation removes this alcohol, since the coat which consists of a metal-oxygen crosslinking bond can be formed on a substrate, a metal alkoxide functions as a binder. And compared with organic resin, the degree of hardness of a coat and thermal resistance which were formed are high, and it can calcinate further and can also change into the coat of a metallic oxide completely.

[0022] It can be used also being able to replace with a part or all of a metal alkoxide the partial hydrolysate obtained by adding water or an acid to a metal alkoxide, and making it hydrolyze. Thereby, the film formation by the hydrolysis after coating is promoted. Therefore, when the constituent of this invention does not contain water or an acid with a hydrolysis promotion operation, it is desirable to use the partial hydrolysate of a metal alkoxide as a binder.

[0023] In this invention, distribution of ITO powder is raised and the metal system coupling agent which has a phosphoric-acid radical, phosphorous acid radicals, or those ester groups is used as a joint assistant which helps association with ITO powder and a binder to coincidence. In addition, a phosphoric-acid radical is the semantics also containing condensed-phosphoric-acid radicals, such as a pyrophosphoric acid. The metal system coupling agent suitable for using it by this invention is the aluminum system or titanate system coupling agent containing these radicals, and can use one sort or two sorts or more. The example is shown below.

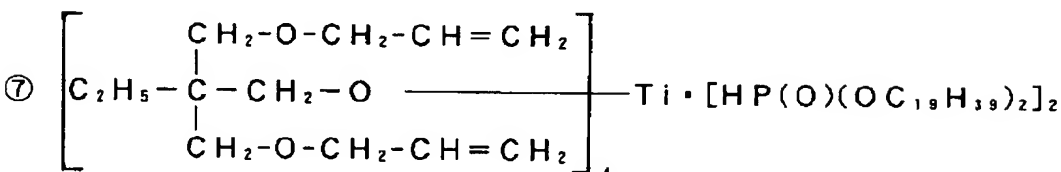
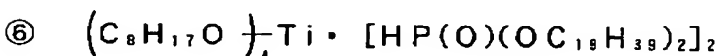
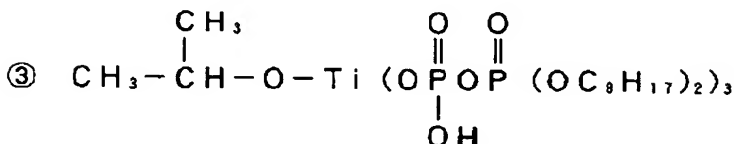
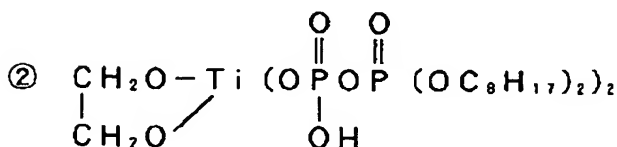
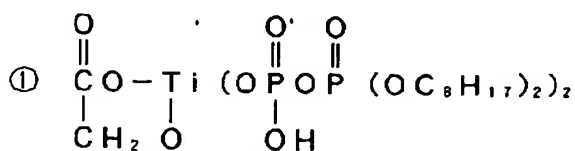
[0024] ** Aluminate coupling agent [0025]

[Formula 1]



[0026] ** Titanium system coupling agent [0027]

[Formula 2]



[0028] After also applying this metal system coupling agent, hydrolysis is received, and it participates in membrane formation together with the metal alkoxide of a binder. Therefore, the obtained film becomes the thing of one sort of copolymerization structures which the hydrolyzate of both metal alkoxide and metal system coupling agent combined mutually.

[0029] Into the dispersion medium of ITO powder, by having added the metal system coupling agent which has a phosphoric-acid radical or its ester group as a joint assistant (**) in addition to the metal alkoxide of a binder, ITO powder is distributed moderately and the chain-like network structure is formed between ITO powder. Therefore, a powdered distributed condition is stabilized, also during the desiccation after spreading, and baking, condensation of ITO powder is avoided, ITO powder is distributed in the film at homogeneity, and the film excellent in transparency without a crack or exfoliation is formed. To and the inside of a joint assistant (**) When a phosphoric-acid radical or its ester group existed and a joint assistant was not added, it became clear that the conductivity of the film obtained increased remarkably compared with the case where the silane coupling agent (silane coupling agent which has functional groups, such as an example, an amino group, a vinyl group, and a glycidoxy radical) of common use is added.

[0030] solvent which mixes ITO powder, a binder, and a joint assistant (for ITO powder, it is a dispersion medium) ***** — it is desirable to use water or alcohol. As alcohol, one sort, such as a methanol, ethanol, n-propanol, iso-propanol, a butanol, a hexanol, and a cyclohexanol, or two

sorts or more can be used. The mixed solvent of alcohol and water can also be used. A desirable solvent is as little as alcohol. (it is less than [20 vol%] to alcohol) It is a mixed solvent with water.

[0031] the presentation of the constituent for transparence electric conduction film formation of this invention -- ITO powder the 100 weight sections -- receiving -- a metal alkoxide -- as an oxide -- 1-200 the weight section -- desirable -- 2-100 the weight section and a metal system coupling agent -- as an oxide -- 0.01-100 the weight section -- desirable -- 0.1 - 10 weight section and solvent It is good to consider as within the limits of the 100 - 1000 weight section. In this presentation out of range, it becomes difficult to obtain the transparence electric conduction film having high transparency and conductivity.

[0032] The constituent for transparence electric conduction film formation of this invention is the metal alkoxide 100, in order to promote hydrolysis of the metal alkoxide of a binder further in addition to the above-mentioned indispensable component. The acid below 10 weight sections may be added to the weight section. It is desirable to add an acid especially, when a metallic oxide is not a partial hydrolysate. As an acid, all of organic acids, such as carboxylic acids, such as inorganic acids, such as a hydrochloric acid, a nitric acid, and a phosphoric acid, an acetic acid and a formic acid, and oxalic acid, and sulfonic acids, can be used.

[0033] The constituent for electric conduction film formation of this invention can also contain still more nearly another arbitration additive if needed. the example of such an additive -- thickener (for example, hydroxypropylcellulose) Spreading assistant (various kinds of surfactants) etc. -- it is. Each of these additives adds the transparency of the transparence electric conduction film obtained, conductivity, and the property of a degree of hardness and others in the amount of the range which is not checked remarkably.

[0034] With a conventional method, the constituent for transparence electric conduction film formation of this invention mixes ITO powder, a binder, a joint assistant, other additives, and a solvent, and can prepare them by making homogeneity distribute ITO powder in liquid. Common use equipments, such as a paint shaker, a ball mill, Seng Tori Mill, SANDOGURAINDOMIRU, and a homogenizer, can be used for powdered distribution.

[0035] For example, either of the above-mentioned equipment is used and it is a dispersion medium first about ITO powder. (solvent) After making it distribute in alcohol and fully soaking a front face in alcohol, the constituent of this invention can be prepared by adding the remaining components and continuing mixing further.

[0036] A roll coater, a spin coater, immersion, a spray, etc. may perform spreading of the constituent for transparence electric conduction film formation by any of the spreading means of common use. Moreover, when forming a pattern like a circuit or an electrode, the constituent of this invention can also be applied to a substrate by the printing technique, such as screen-stencil. Although there is no limit in a substrate ingredient, they are usually transparent materials, such as glass and plastics.

[0037] If it dries by heating preferably after spreading or printing, the metal system coupling agent of the metal alkoxide of a binder and a joint assistant will hydrolyze, and the transparence electric conduction film with which it comes to combine ITO powder by the hydrolyzate of these binders and a joint assistant will be obtained. Although what is necessary is just to determine drying temperature suitably according to the class of solvent and the thermal resistance of a substrate which were used, ordinary temperature thru/or the temperature to 200 °C are suitable for it, for example.

[0038] For the transparence electric conduction film of this invention obtained after desiccation, a surface-electrical-resistance value is 1×10^5 . The property below omega/μm is shown. Moreover, it is thickness 0.5 on the glass substrate of 90% of light transmittance. The light transmittance of the film obtained by the case where it forms by mum is 87% or more. On the other hand, when a joint assistant is not added or a joint assistant is a silane coupling agent, a membranous surface-electrical-resistance value is 1×10^6 . It becomes more than omega/μm. That is, this invention can raise conductivity remarkably, without reducing the light transmittance of the transparence electric conduction film.

[0039] When a substrate is an ingredient with high thermal resistance like glass, the

transparence electric conduction film obtained after desiccation may be further calcinated in atmospheric air or inert gas. A part for organic [which remains in the film by this baking] is removed, the film carries out eburnation, membranous conductivity improves further, and it is a surface-electrical-resistance value 1×10^4 It can carry out to below ω/Ω . Although what is necessary is just to choose baking conditions so that this purpose may be attained, 20 minutes – about 10 hours are suitable for them at 200 – 900 Ω , for example. It is much more desirable that burning temperature is more than 350 Ω .

[0040]

[Example] Although an example is shown below, these do not limit this invention.

[0041] Preparation In metal of ITO powder InCl_3 containing 300g Water-solution 900 mL and 55wt% SnCl_4 Water solution After mixing 130g, it was made to react with an ammonium bicarbonate water solution (1800g/6L) at 50 degrees C of solution temperature, and coprecipitation of the hydroxide of In and Sn was carried out. The atomic ratio of $[\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{In})]$ is 1/10]. Inclination washing of the precipitate was carried out with ion exchange water, and ITO powder was obtained after calcinating at 650 degree C for 3 hours, the desiccation back classified by Ω , and. The specific surface area of this powder is 30 m^2/g by measurement by the BET adsorption method. (considerable in first [an average of] particle diameter of 0.03 micrometers) 50 kg/cm^2 The resistivity in a green compact was 25 ohm-cm .

[0042] In the following examples and examples of a comparison, the transparence electric conduction film was formed using the above-mentioned ITO powder. Moreover, membranous light transmittance is the Jasco Corp. make. It is a UBEST55 mold spectrophotometer and a surface-electrical-resistance value is Law Lester AP MCP-T400 by Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. It investigated, respectively.

[0043] (Example 1) 10g of ITO powder — paint shaker (glass bead 25g) using and shaking — ethyl alcohol 20g — it was made to distribute for 60 minutes to inside To the obtained dispersion liquid, they are ethyl silicate 1.8 g and a screw. (dioctylpyrophosphate) Oxy-ASETE

[0044] TOCHITANETO ([Formula 2]) Compound of $\Omega \Omega$ After adding 0.2 g, 0.02g of 12-N hydrochloric acids, and 2g of water and shaking for 30 more minutes, the bead was removed and the constituent for transparence electric conduction film formation was prepared.

[0045] Using the bar coating machine, this constituent for transparence electric conduction film formation was applied so that desiccation thickness might turn into 0.5-micrometer thickness on the glass plate of 90% of light transmittance, and it dried by 100 Ω for 2 hours, and the transparence electric conduction film was formed. The obtained transparence electric conduction film was observed visually, and had neither a crack nor exfoliation. For a film property, light transmittance is 89% and a surface-electrical-resistance value. 4.2×10^4 They were ω/Ω .

[0046] (Example 2) About the transparence electric conduction film obtained in the example 2, it is in atmospheric air further. It calcinated for 30 minutes at 400 degrees C. Neither a crack nor exfoliation was accepted also in the film after baking. Light transmittance does not change at 89%, but the film property after baking is a surface-electrical-resistance value. 1.8×10^3 It fell to ω/Ω . That is, conductivity improved further by baking.

[0047] (Example 3) It is isopropanal POKISHIJO [0048] about titanium isopropoxide 2.5 g and a joint assistant in a binder. KUCHIRUHOSUFETO aluminum ethyl acetoacetate ([Formula 1]) The constituent for transparence electric conduction film formation and the transparence electric conduction film were formed like the example 1 except having changed into 0.001g of $\Omega \Omega \Omega \Omega \Omega \Omega \Omega$. A surface-electrical-resistance value a film property 87% 5.7×10^4 They were ω/Ω . [light transmittance]

[0049] (Example 4) Considering the mixture of ethyl silicate 1.2 g and zirconium n-butoxide 0.6 g as a joint assistant, it is tetra-isopropyl as a binder. (dioctyl phosphite) CHI [0050] TANETO ([Formula 2]) The constituent for transparence electric conduction film formation and the transparence electric conduction film were formed like the example 1 except having used the 10 g compound of $\Omega \Omega \Omega$. A surface-electrical-resistance value a film property 87% 6.2×10^4 They were ω/Ω . [light transmittance]

[0051] (Example 1 of a comparison) Screw of a joint assistant (dioctylpyrophosphate) The

constituent for transparency electric conduction film formation and the transparency electric conduction film were formed like the example 1 except having not added oxy-acetate titanate. For a film property, light transmittance is 86% and a surface-electrical-resistance value. 2.6×10^7 They were Ω/\square .

[0052] (Example 2 of a comparison) About the transparency electric conduction film obtained in the example 1 of a comparison, it is . After calcinating for 30 minutes at 400 degrees C, the transparency electric conduction film property was investigated. Consequently, a surface-electrical-resistance value 8.7×10^5 They were Ω/\square . [light transmittance]

[0053] (Example 3 of a comparison) The constituent for transparency electric conduction film formation and the transparency electric conduction film were formed like the example 3 except having not added the ISOPUROPOKISHIJI octyl phosphate aluminum ethyl acetoacetate of a joint assistant. For a film property, light transmittance is 86% and a surface-electrical-resistance value. 3.3×10^7 They were Ω/\square .

[0054] (Example 4 of a comparison) Tetra-isopropyl of a joint assistant (dioctyl phosphite) The constituent for transparency electric conduction film formation and the transparency electric conduction film were formed like the example 4 except having not added titanate. For a film property, light transmittance is 84% and a surface-electrical-resistance value. 1.1×10^8 They were Ω/\square .

[0055] (Example 5 of a comparison) The constituent for transparency electric conduction film formation and the transparency electric conduction film were formed like the example 1 except having changed the joint assistant into isopropylisostearoyl titanate 0.2g. A surface-electrical-resistance value a film property 89% 8.7×10^6 They were Ω/\square . [light transmittance]

[0056] (Example 6 of a comparison) It is ethyl silicate as a binder. 1.2g and zirconium n-butoxide Considering 0.6g mixture as a joint assistant, it is N-beta. (aminoethyl) The constituent for transparency electric conduction film formation and the transparency electric conduction film were formed like the example 1 except having used gamma-aminopropyl triethoxysilane 10g. For a film property, light transmittance is 87% and a surface-electrical-resistance value. 1.2×10^6 They were Ω/\square .

[0057]

[Effect of the Invention] The transparency electric conduction film formed by the coating method from the constituent for transparency electric conduction film formation of this invention as explained above is 1×10^5 , with a surface-electrical-resistance value drying, with high light transmittance held. When it calcinates below Ω/\square , and after desiccation, it is 1×10^4 . Conductivity [say / below Ω/\square] improved remarkably (low resistance) It is shown. That is, conductivity and transparency can be reconciled. Therefore, the transparency electric conduction film formed of this invention is useful as electrification prevention material of the high performance having high conductivity and the outstanding transparency, and can use the transparency electric conduction film further formed into low resistance especially by baking also for applications, such as a circuit and an electrode.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-242842

(43) 公開日 平成7年(1995)9月19日

(51) Int. CL ⁴	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/24	P Q W			
183/02	P M N			
H 0 1 B 5/14		A		
13/00	5 0 3	C		
H 0 1 J 29/88				

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-34751

(22) 出願日 平成6年(1994)3月4日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 太田 裕士

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内

(72) 発明者 林 年治

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内

(72) 発明者 西原 明

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 広瀬 幸一

(54) 【発明の名称】 透明導電膜形成用組成物および透明導電膜

(57) 【要約】

【構成】 錫ドープ酸化インジウム (ITO) 粉末；結合剤として Si、Ti、Zr または Al の低級アルコキシド (例、エチルシリケート)；結合助剤としてリン酸基、亜リン酸基またはこれらのエステル基を含有するチタネート系またはアルミニウム系カップリング剤 (例、ビス (ジオクチルバイロホスフェート) オキシセテートチタネート)；および溶媒 (例、アルコールおよび/または水) からなる透明導電膜形成用組成物。

【効果】 この組成物を透明基板に塗布し、200℃未満で乾燥すると、透明性が高く、表面抵抗値が $1 \times 10^4 \Omega / \square$ 以下の導電性に優れた透明導電膜が得られる。さらに 200～400℃で焼成すると、表面抵抗値は $1 \times 10^4 \Omega / \square$ 以下まで一層低下する。帯電防止膜、電極・回路形成用に有用。

(2)

特開平7-242842

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電粉として平均一次粒子径0.2 μm以下の錫ドーパ酸化インジウム粉末、結合剤として金属アルコキシドおよび／もしくはその部分加水分解物、ならびに結合助剤としてリン酸基、亜リン酸基またはそれらのエステル基を有する金属系カップリング剤を溶媒中に含有する、透明導電膜形成用組成物。

【請求項2】 請求項1記載の透明導電膜形成用組成物を透明基板上に塗布し、塗膜を200℃未満の温度で乾燥させることからなる、表面抵抗値が $1 \times 10^4 \Omega/\square$ 以下の透明導電膜の形成方法。

【請求項3】 請求項1記載の透明導電膜形成用組成物を透明基板上に塗布し、塗膜を200℃未満の温度で乾燥させた後、200～900℃の温度で焼成することからなる、表面抵抗値が $1 \times 10^4 \Omega/\square$ 以下の透明導電膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透明性と導電性に優れた透明導電膜を形成できる組成物と、この組成物を用いた透明導電膜の形成方法とに関する。より詳しくは、本発明は錫ドーパ酸化インジウム（以下、ITOという）の粉末を導電粉として用いた透明導電膜形成用組成物と透明導電膜の形成方法に関する。

【0002】本発明の組成物から形成された透明導電膜は、各種半導体デバイスの包装材料、クリーンルーム内装材、ブラウン管、電子機器などの帯電防止膜として好適である。また、この透明導電膜は、従来品に比べて低抵抗であるため、透明電極、回路等としても利用できる。

【0003】

【従来の技術】透明導電膜形成用の導電材料としては、酸化銅、酸化亜鉛、酸化インジウムなどの金属酸化物が従来より利用されてきた。中でも、酸化インジウムに少量の酸化錫をドーパした混合酸化物からなるITOは、導電性と透明性いずれも良好であることが知られている。

【0004】ITOを用いた透明導電膜の形成方法は、基板上に真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどの手法でITOを付着させる気相法と、サブミクロンの微細なITO粉末を結合剤（例、金属アルコキシド又は炭素系有機樹脂）を含有する溶液中に分散させて塗料化した分散液を使用して、塗布、印刷などの手法で基板上に適用する塗工法とに大別される。

【0005】従来は気相法が広く用いられてきたが、得られる透明導電膜の面積に制約があり、大面積化が困難である上、設備費が高価であり、生産性も悪い。また、成膜時の付着効率が低く、ITOの有効利用率が40～50%と非常に低い。しかも、成膜後にエッチング法により回路を描く場合には、基板上に付着したITOの大半が取り除かれるため、さらに材料の無駄が多くなるという短

所があった。

【0006】一方、塗工法は、スクリーン印刷などの手法により回路を直接描けるので、施工が簡便で、材料の無駄がないため、低コストで導電膜が得られ、生産性も高い。しかし、塗工法で形成された膜は、ITO粉末が結合剤で結合された構造の膜となることから、気相法で得られたITO単味からなる膜に比べて、一般に導電性が劣る。

【0007】塗工法における結合剤としては、耐熱性と硬度の良好な透明導電膜を与えることから、有機樹脂よりも金属アルコキシドが多く用いられる。しかし、金属アルコキシドを用いて塗料化すると、ITO粉末の分散性が低くなる上、塗布後の乾燥、焼成の際に粉末の凝集が起こり易く、得られた膜の透明性と導電性が低くなる欠点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そのため、ITO粉末を用いて塗工法で形成される透明導電膜について、透明性を改善し、同時に導電性その他の特性も気相法で得られる膜に近づくように改善することが求められている。

【0009】一般に、粉末の分散性を向上させるために、界面活性剤やカップリング剤を分散液に添加するか、或いは分散液の調製前にこれらで粉末を表面処理することが知られている。しかし、粉末が導電粉の場合、こうして分散性を向上させると、一方では粉末が結合剤で完全に覆われるようになるので、得られた膜において粉末同士の接触がなくなり、膜の導電性の低下につながる。そのため、膜の導電性と透明性を両立させることは困難であった。

【0010】ITO粉末にカップリング剤を適用した例として、特開平1-261459号公報に、シランカップリング剤で表面処理された導電性微粒子（例、ITO粉末）とビヒクル（例、アルコキシシラン）とを主成分とする、表面硬度に優れた透明導電膜が提案されている。シランカップリング剤でITO粉末を予め表面処理しておくことで、ビヒクル（結合剤）への粉末の分散性が向上し、硬度が高くなると説明されている。しかし、上記公報における実施例と対応する比較例との比較から明らかのように、シランカップリング剤でITO粉末を表面処理しても、硬度は高くなるものの、透明性は無処理の場合とほとんど変わらず、導電性はやや低下傾向を示す。

【0011】本発明の目的は、透明性と導電性のいずれもが改善された透明導電膜をITO粉末を用いて塗工法により形成する方法と、この形成方法に用いる透明導電膜形成用組成物とを提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記目的が、ITO粉末を分散させた分散液中にリン酸基、亜リン酸基またはそれらのエステル基を有する金属系カップリング剤を添加することにより達成される。

(3)

特開平7-242842

3

【0013】ここに、本発明の要旨とするところは、導電粉としてITO粉末、結合剤として金属アルコキシドおよび/もしくはその部分加水分解物、ならびに結合助剤としてリン酸基、亜リン酸基またはそれらのエステル基を有する金属系カップリング剤を溶媒中に含有する、透明導電膜形成用組成物である。

【0014】この透明導電膜形成用組成物を透明基板上に塗布し、塗膜を200℃未満の温度で乾燥させることにより、表面抵抗値が $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下の透明導電膜を形成することができる。また、上記の透明導電膜形成用組成物を透明基板上に塗布し、塗膜を200℃未満の温度で乾燥させた後、200～900℃の温度で焼成することにより、表面抵抗値が $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下の透明導電膜を形成することができる。

【0015】

【作用】以下、本発明の構成をその作用とともに詳しく説明する。

【0016】本発明で使用するITO粉末は、 $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{In})$ の原子比が0.01～0.15の範囲内で、50 kg/cm²圧粉体での粉末比抵抗が100 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものが好ましい。この原子比が0.01未満または0.15超では粉末比抵抗が高くなり、高導電性が得られにくい。また、50 kg/cm²圧粉体での粉末比抵抗が100 $\Omega \cdot \text{cm}$ 超となった場合にも、透明導電膜とした際の表面抵抗値が高くなり、高導電性が得られにくくなる。

【0017】ITO粉末の平均一次粒子径は0.2 μm 以下、好ましくは0.1 μm 以下とする。この粒子径が0.2 μm を越えると、可視光による散乱の影響が大きくなり、得られる透明導電膜の透明性が低下する。

【0018】上述したITO粉末は、例えば、InとSnの各塩化物を溶解した水溶液とアルカリ水溶液とを反応させてIn-Sn共沈水酸化物を得、これを350～1000℃、好ましくは400～800℃の範囲内で焼成して酸化物に転換することにより製造できる。ただし、ITO粉末の製造方法はこれに限定されるものではない。

【0019】本発明で結合剤として使用する金属アルコキシドは、Sn、Ti、Zr、Alのいずれかの金属の低級アルコキシドであり、1種もしくは2種以上を使用することができる。低級アルコキシドとは、炭素数1～4のアルコールから形成されたアルコキシドを意味し、具体的にはメトキシド、エトキシド、n-プロポキシド、i-プロポキシド、n-ブトキシド、i-ブトキシド、sec-ブトキシド、およびtert-ブトキシドである。

【0020】金属アルコキシドの具体例としては、シリ

4

コンテトラエトキシド（慣用名エチルシリケート）、アルミニウムトリイソプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド等が挙げられる。本発明で使用するのに特に適した金属アルコキシドはケイ素アルコキシドであり、特にエチルシリケートの使用が好ましい。

【0021】金属アルコキシドは、基板上に塗布されると、組成物中或いは空気中の水分により加水分解を受け、アルコールを遊離する。このアルコールを乾燥により除去すると、金属-酸素架橋結合からなる被膜を基板上に形成することができるので、金属アルコキシドは結合剤として機能する。しかも、有機樹脂に比べて、形成された被膜の硬度および耐熱性が高く、さらに焼成して完全に金属酸化物の被膜に変換することもできる。

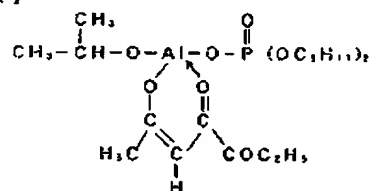
【0022】金属アルコキシドに水あるいは酸を添加して加水分解させることにより得た、その部分加水分解物も、金属アルコキシドの一部または全部に代えて使用することができる。それにより、塗工後の加水分解による造膜が促進される。従って、本発明の組成物が、加水分解促進作用のある水または酸を含有しない場合には、結合剤として金属アルコキシドの部分加水分解物を使用することが好ましい。

【0023】本発明では、ITO粉末の分散を高め、同時にITO粉末と結合剤との結合を助ける結合助剤として、リン酸基、亜リン酸基またはそれらのエステル基を有する金属系カップリング剤を使用する。なお、リン酸基とはピロリン酸などの縮合リン酸基をも含む意味である。本発明で使用するのに適した金属系カップリング剤は、これらの基を含有するアルミニウム系またはチタネート系カップリング剤であり、1種もしくは2種以上を使用できる。その具体例を次に示す。

【0024】①アルミニウム系カップリング剤

【0025】

【化1】



【0026】②チタン系カップリング剤

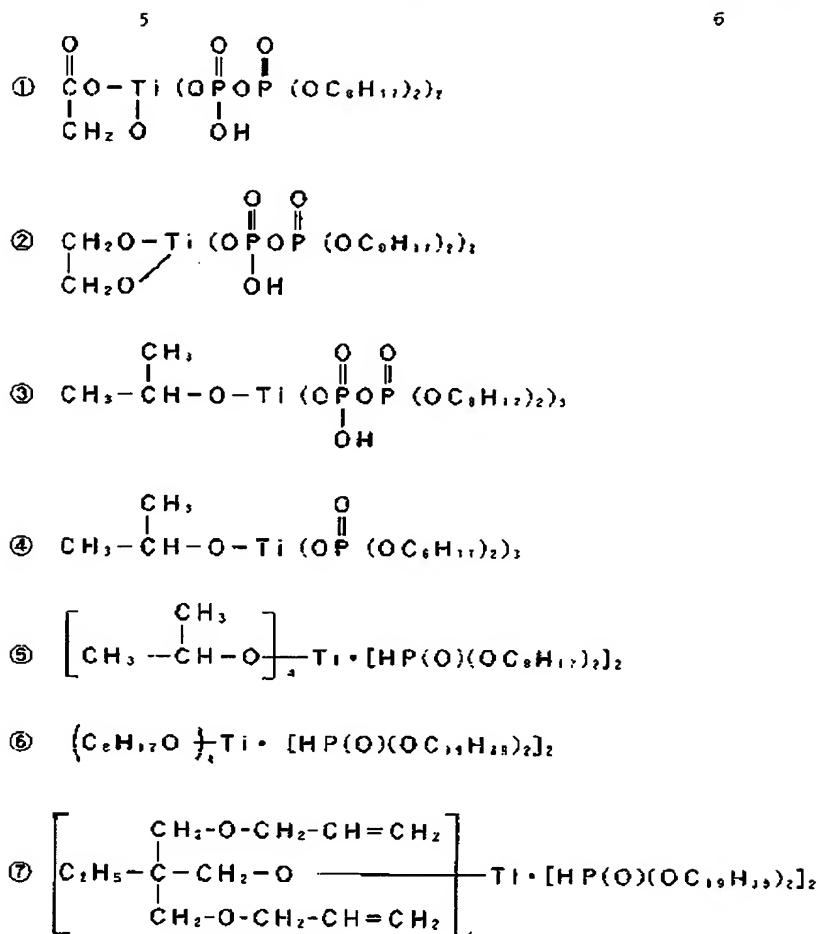
【0027】

【化2】

(4)

特開平7-242842

6



【0028】この金属系カップリング剤も塗布後に加水分解を受け、結合剤の金属アルコキシドと一緒に成膜に関与する。従って、得られた膜は、金属アルコキシドと金属系カップリング剤の両者の加水分解物が相互に結合した、1種の共重合構造のものとなる。

【0029】ITO粉末の分散媒中に、結合剤の金属アルコキシドに加えて、結合助剤として(ⅱ)リン酸基またはそのエステル基を有する金属系カップリング剤を添加したことによって、ITO粉末が適度に分散され、ITO粉末間に鎖状のネットワーク構造が形成される。そのため、粉末の分散状態が安定し、塗布後の乾燥、焼成中も、ITO粉末の凝集が避けられ、膜中にITO粉末が均一に分布し、ひび割れや剥離のない透明性に優れた膜が形成される。しかも、結合助剤中に(ⅱ)リン酸基またはそのエステル基が存在すると、結合助剤を添加しなかった場合、或いは慣用のシランカップリング剤

(例、アミノ基、ビニル基、グリシドキシ基などの官能

基を有するシランカップリング剤)を添加した場合に比べて、得られる膜の導電性が著しく高まることが判明した。

【0030】ITO粉末、結合剤および結合助剤を混合する溶媒(ITO粉末にとっては分散媒)としては、水またはアルコールを用いることが好ましい。アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、150-プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノールなどの1種または2種以上を用いることができる。アルコールと水との混合溶媒も使用できる。好ましい溶媒は、アルコールと少量(アルコールに対して20 vol%以下)の水との混合溶媒である。

【0031】本発明の透明導電膜形成用組成物の組成は、ITO粉末 100重量部に対して、金属アルコキシドが酸化物として1~200重量部、好ましくは2~100重量部、金属系カップリング剤が酸化物として0.01~100重量部、好ましくは0.1~10重量部、溶媒が100~1000

(5)

特開平7-242842

7

重量部の範囲内とするのがよい。この範囲外の組成では、高い透明性と導電性を併せ持つ透明導電膜を得ることが困難となる。

【0032】本発明の透明導電膜形成用組成物は、上記の必須成分以外に、さらに、結合剤の金属アルコキシドの加水分解を促進するために、金属アルコキシド100重量部に対して10重量部以下の酸を添加してもよい。特に、金属酸化物が部分加水分解物ではない場合には、酸を添加することが好ましい。酸としては、塩酸、硝酸、リン酸などの無機酸と、酢酸、辛酸、シュウ酸などのカルボン酸類、スルホン酸類などの有機酸のいずれも使用できる。

【0033】本発明の導電膜形成用組成物は、必要に応じて、さらに別の任意添加剤を含有することもできる。そのような添加剤の例には、増粘剤（例えば、ヒドロキシプロピルセルロース）、塗布助剤（各種の界面活性剤）などがある。これらの添加剤は、いずれも、得られる透明導電膜の透明性、導電性、硬度その他の特性を著しく阻害しない範囲の量で添加する。

【0034】本発明の透明導電膜形成用組成物は、通常により、ITO粉末、結合剤、結合助剤その他添加剤、溶媒を混合し、液中にITO粉末を均一に分散させることにより調製できる。粉末の分散には、ペイントシェーカー、ボールミル、セントリミル、サンドグラインドミル、ホモジナイザー等の慣用装置を利用できる。

【0035】例えば、上記装置のいずれかを用いて、ITO粉末をまず分散媒（溶媒）のアルコール中に分散させ、表面をアルコールで十分に濡らした後、残りの成分を加えてさらに混合を続けることにより本発明の組成物を調製することができる。

【0036】透明導電膜形成用組成物の塗布は、ロールコート、スピンコート、浸漬、スプレーなどの慣用の塗布手段のいずれによって行ってもよい。また、回路や電極のようにパターンを形成するには、スクリーン印刷などの印刷手法により本発明の組成物を基板に適用することもできる。基板材料には制限はないが、通常は、ガラス、プラスチックなどの透明材料である。

【0037】塗布または印刷後、好ましくは加熱して乾燥を行うと、結合剤の金属アルコキシドおよび結合助剤の金属系カップリング剤が加水分解し、ITO粉末がこれらの結合剤および結合助剤の加水分解物で結合される透明導電膜が得られる。乾燥温度は、使用した溶媒の種類や基板の耐熱性に応じて適当に決定すればよいが、例えば、常温ないし200℃までの温度が適当である。

【0038】乾燥後に得られた本発明の透明導電膜は、表面抵抗値が $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下という特性を示す。また、光透過率90%のガラス基板上に膜厚0.5 μm で形成した場合で、得られた膜の光透過率は87%以上である。これに対し、結合助剤を添加しないか、結合助剤がシラ

8

ンカップリング剤である場合には、膜の表面抵抗値は $1 \times 10^4 \Omega/\square$ 以上となる。即ち、本発明により、透明導電膜の光透過率を低下させずに、導電性を著しく高めることができる。

【0039】基板がガラスのように耐熱性が高い材料である場合には、乾燥後に得られた透明導電膜をさらに大気中または不活性ガス中で焼成してもよい。この焼成により膜中に残留する有機分が除去され、膜が緻密化し、膜の導電性がさらに向上して、表面抵抗値を $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下とすることができる。焼成条件は、この目的が達成されるように選択すればよいが、例えば、200~900℃で20分~10時間程度が適当である。焼成温度が350℃以上であることが一層好ましい。

【0040】

【実施例】以下に実施例を示すが、これらは本発明を限定するものではない。

【0041】ITO粉末の調製

In金属 300g を含有する InCl_3 水溶液900 mLと55wt% Sn Cl_4 水溶液 130g とを混合した後、液温50℃で重碳酸アンモニウム水溶液（1800g/6 L）と反応させ、InとSnの水酸化物を共沈させた[Sn/(Sn+In)の原子比は1/10]。沈殿物をイオン交換水により傾斜洗浄し、遠心乾燥後、650℃で3時間焼成した後、ITO粉末を得た。この粉末の比表面積はBET法による測定で30 m^2/g （平均一次粒子径0.03 μm に相当）、50 kg/cm^2 圧粉体での比抵抗値は25 $\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0042】以下の実施例および比較例においては、上記のITO粉末を用いて透明導電膜を形成した。また、膜の光透過率は日本分光（株）製 UBEST55型分光光度計で、表面抵抗値は三菱油化（株）製ローレスタAP MCP-T 400 でそれぞれ調べた。

【0043】（実施例1）ITO粉末10gをペイントシェイカー（ガラスビーズ25g）を用いて振盪することによりエチルアルコール20g中に60分間分散させた。得られた分散液に、エチルシリケート1.8 g、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシセチー

【0044】トチタネート（

【化2】の①の化合物）0.2g、12N塩酸0.02g、水2gを加え、さらに30分間振盪した後、ビーズを除去して、透明導電膜形成用組成物を調製した。

【0045】この透明導電膜形成用組成物をバーコーターを用いて、光透過率90%のガラス板上に乾燥膜厚が0.5 μm 厚になるように塗布し、100℃で2時間乾燥して、透明導電膜を形成した。得られた透明導電膜は目視で観察してひび割れや剥離がなかった。膜特性は、光透過率が89%、表面抵抗値は $4.2 \times 10^3 \Omega/\square$ であった。

【0046】（実施例2）実施例2で得た透明導電膜を、さらに大気中で400℃で30分間焼成した。焼成後の膜にもひび割れや剥離は認められなかった。焼成後の膜特性は、光透過率が89%で変化せず、表面抵抗値は $1.8 \times$

(6)

特開平7-242842

9

10

10³ Ω/□に低下した。即ち、焼成により導電性がさらに向上した。

【0047】(実施例3)結合剤をチタニウムイソプロポキシド2.5 g、結合助剤をイソプロポキシシオ

【0048】クチルホスフェートアルミニウムエチルアセトアセテート(

【化1】の化合物)0.001gに変えた以外は、実施例1と同様にして透明導電膜形成用組成物および透明導電膜を形成した。膜特性は、光透過率が87%、表面抵抗値が5.7×10³ Ω/□であった。

【0049】(実施例4)結合剤としてエチルシリケート1.2 gとジルコニウムn-ブトキシド0.6 gとの混合物を、結合助剤としてテトライソプロピル(ジオクチルホスファイト)チ

【0050】タネート(

【化2】の⑤の化合物)10gを使用した以外は、実施例1と同様にして透明導電膜形成用組成物および透明導電膜を形成した。膜特性は、光透過率が87%、表面抵抗値が6.2×10³ Ω/□であった。

【0051】(比較例1)結合助剤のビス(ジオクチルバイロホスフェート)オキシアセテートチタネートを加えなかった以外は実施例1と同様にして、透明導電膜形成用組成物および透明導電膜を形成した。膜特性は、光透過率が86%、表面抵抗値は2.6×10³ Ω/□であった。

【0052】(比較例2)比較例1で得られた透明導電膜を、さらに400℃で30分間焼成した後、透明導電膜特性を調べた。その結果、光透過率が87%、表面抵抗値が8.3×10³ Ω/□であった。

【0053】(比較例3)結合助剤のイソプロポキシシオクチルホスフェートアルミニウムエチルアセトアセテートを加えなかった以外は実施例3と同様にして透明導電膜形成用組成物および透明導電膜を形成した。膜特性

は、光透過率が86%、表面抵抗値は3.3×10³ Ω/□であった。

【0054】(比較例4)結合助剤のテトライソプロピル(ジオクチルホスファイト)チタネートを加えなかった以外は実施例4と同様にして透明導電膜形成用組成物および透明導電膜を形成した。膜特性は、光透過率が84%、表面抵抗値は1.1×10³ Ω/□であった。

【0055】(比較例5)結合助剤をイソプロピルトリイソステアロイルチタネート0.2 gに変えた以外は、実施例1と同様にして透明導電膜形成用組成物および透明導電膜を形成した。膜特性は、光透過率が89%、表面抵抗値が8.7×10³ Ω/□であった。

【0056】(比較例6)結合剤としてエチルシリケート1.2gとジルコニウムn-ブトキシド0.6gとの混合物を、結合助剤としてN-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン10gを使用した以外は、実施例1と同様にして透明導電膜形成用組成物および透明導電膜を形成した。膜特性は光透過率が87%、表面抵抗値は1.2×10³ Ω/□であった。

【0057】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の透明導電膜形成用組成物から塗工法により形成された透明導電膜は、高い光透過率を保持したまま、表面抵抗値が乾燥したままで1×10³ Ω/□以下、乾燥後に焼成を行うと1×10³ Ω/□以下という、著しく改善された導電性(低抵抗)を示す。即ち、導電性と透明性を両立させることができる。従って、本発明により形成された透明導電膜は、高導電性と優れた透明性を併せ持つ高性能の帯電防止材として有用であり、特に焼成により一層低抵抗化した透明導電膜は回路や電極といった用途にも使用できる。